

Wasser umkrystallisirt wurde, erhielt ich sogleich die charakteristischen Krystalle von dem Calciumsalze der α -Amidonaphtalinsulfonsäure. Es scheint also, als wenn der Unterschied im Wassergehalt von einer minimalen Verunreinigung abhängt, die durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes nicht zu entfernen möglich ist.

In dem mir soeben zukommenden Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hugo Erdmann, in welcher er ein aus der Witt'schen Naphtalidinsulfonsäure dargestelltes Dichlornaphtalin beschreibt¹⁾. Da meine Mittheilung aber schon geschrieben war und ich die Säure auch durch Darstellung der wichtigsten Salze identificirt habe, glaubte ich doch die Mittheilung veröffentlichen zu sollen.

704. Rob. Mauzelius: Ueber die $\alpha_1 = \alpha_2$ -Brom-naphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Diese Säure ist ursprünglich von Darmstädter und Wichelhaus²⁾ durch Einwirkung von Brom auf α -Naphtalinsulfonsäure dargestellt. Diese Verfasser beschrieben indessen nur das Kaliumsalz und die freie Säure, welche sie als einen dunkelfarbigem Syrup angeben, der im Exsiccator nur allmählig erstarrt und dann bei 104° schmilzt.

Später ist sie auch von Jolin³⁾ auf dieselbe Weise dargestellt. Er beschreibt das Chlorid und Amid der Säure und das entsprechende Dibromnaphtalin (γ -Dibromnaphtalin, Schmelzpunkt 129°), wodurch die Säure sich als ein $\alpha_1 = \alpha_2$ -Derivat erwies.

Ich erhielt die Säure auf folgende Weise. $\alpha_1 = \alpha_2$ -Diazonaphtalinsulfonsäure wurde portionenweise in erwärmte, starke Bromwasserstoffsäure eingetragen, wobei unter heftiger Stickstoffentwicklung eine dunkelfarbige Lösung nebst einer geringen Menge eines ungelösten dunkeln Productes entsteht, welches, wegen der Unmöglichkeit, es rein zu erhalten, nicht näher untersucht wurde. Die Lösung wurde

¹⁾ Diese Berichte XX, 3185.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 303.

³⁾ Verhandl. der schwed. Akademie der Wissensch. 1877, No. 7.

mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz abschied. Dies wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wohl getrocknet und fein gepulvert, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhielt ich eine zähe allmählig erhärtende Masse. Aus dieser wurde das Chlorid mit heissem Aether ausgezogen, wonach es durch Umkrystallisiren zuerst aus Eisessig und dann aus Aether gereinigt wurde.

Als das Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre bis 130° erhitzt wurde, resultirte eine röthliche Lösung, die nach freiwilliger Verdunstung eine dunkelfarbige Flüssigkeit zurückliess, die im Exsiccator zu einer festen blättrigen Masse erstarrte, welche bei 126° schmolz. Weil die Säure gefärbt war und ich aus Mangel an Material dieselbe nicht reinigen konnte, wage ich den Schmelzpunkt nicht als sicher hinzustellen.

Salze der $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6BrSO_3)_2Ba + H_2O$, aus dem Chloride durch Kochen mit Baryumhydrat erhalten, krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in farblosen, undeutlichen Krystallen. Schwer löslich. Verliert bei 100° kein Wasser.

Analyse:

0.3412 g verloren bei 180° 0.0084 g Wasser und ergaben 0.109 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.78	18.87 pCt.
H ₂ O	2.46	2.48 „

Das Silbersalz, $C_{10}H_6BrSO_3Ag$, wurde aus dem Baryumsalze mit Silbersulfat erhalten. Ziemlich schwer löslich. Krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in hellgelben, glänzenden Schuppen. Enthält kein Wasser und wird bei 100° nicht zersetzt.

Analyse:

0.3369 g ergaben 0.1215 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.15	27.41 pCt.

Chlorid der $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Chlorid wird in Chloroform leicht gelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung es in Form grosser, wohl ausgebildeter Krystalle zu erhalten ist. Schmelzpunkt 94° (nach Jolin 90°). Wird von Wasser bei 100° leicht, und bei 130° nur langsam angegriffen.

Analyse:

0.2892 g ergaben 0.3118 g Chlorsilber + Bromsilber.

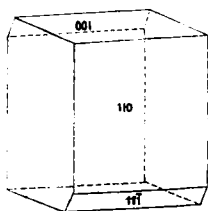
	Gefunden	Berechnet
Br + Cl	37.55	37.80 pCt.

Die Krystalle sind gütigst von Hrn. Helge Bäckström im Mineralogischen Institut der Hochschule Stockholm's untersucht. Ich theile hier seine Resultate mit:

»Krystallsystem: Asymmetrisch, mit der von mir früher untersuchten Chlorverbindung isomorph.

Formen:

$\circ P(001)$; $\infty P', (110)$; $\infty' P, (1\bar{1}0)$; $P, (11\bar{1})$.

**Winkel:**

$$(001):(110) = 81^\circ 21\frac{1}{2}'$$

$$(001):(1\bar{1}0) = 85^\circ 30'$$

$$(110):(1\bar{1}0) = 86^\circ 50'$$

$$(11\bar{1}):(001) = 48^\circ 45\frac{1}{2}'$$

$$(11\bar{1}):(110) = 49^\circ 53'$$

Da von diesen Winkeln nur vier unabhängig sind, konnte das Achsenverhältniss nicht berechnet werden.

Habitus der Krystalle: Würfelähnlich.

Ziemlich gute Spaltbarkeit nach $\circ P$.

Eine Auslöschungsrichtung macht auf (001) mit der Kante gegen (110) einen in dem ebenen spitzen Winkel belegenen Winkel von ca. 24° . Auf $(1\bar{1}0)$ geht die Auslöschung die Kante gegen (110) parallel; auf (110) tritt eine optische Achse senkrecht aus, die Auslöschungsrichtung konnte deshalb nicht beobachtet werden.«

Amid der $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Amid wurde aus dem Chloride mit Ammoniak und Alkohol erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in schwach gelbgefärbten Nadeln. Schmelzpunkt $232-233^\circ$. Jolin giebt den Schmelzpunkt zu 205° an, bemerkt aber, dass dasselbe schon unter 200° zu schmelzen anfangt. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die von Jolin vorher beschriebene $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure von einer isomeren Säure nicht ganz frei war.

Analyse:

0.2706 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 11.2 ccm Stickstoff über Kalilauge bei 13.2° und 758 mm gemessen.

	Gefunden	Berechnet
N	4.95	4.90 pCt.

Aethylester der $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure.

Der Aethylester aus dem Silbersalze mit Aethyljodid erhalten, krystallisirte in wohl ausgebildeten Krystallen, die in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 51°.

Analyse:

- I. 0.2569 g ergaben bei Verbrennung mit Bleichromat 0.4329 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.
 II. 0.335 g ergaben 0.1986 g Bromsilber.
 III. 0.2629 g ergaben 0.1925 g Baryumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	45.96	—	—	45.71 pCt.
H	3.87	—	—	3.49 „
Br	—	25.22	—	25.40 „
S	—	—	10.07	10.16 „

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1887.

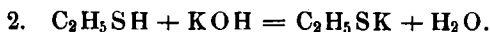
705. Peter Klason: Ueber Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.

(Eingegangen am 21. December.)

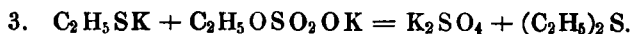
Die generellen Methoden für Darstellung von Alkylsulfhydraten und Alkylsulfiden sind wie bekannt die Einwirkung von Alkalisulfhydraten und Alkalisulfiden auf ätherschwefelsaure Salzen oder Alkylhaloide. Die Reaction zwischen Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsaurem Kali findet zweifellos nach folgender Formel statt:



Ist nun in dem Reactionsgemisch ein freies Alkali vorhanden, so wird das gebildete Aethylsulfhydrat nicht frei, sondern verbindet sich mit dem Alkali unter Austritt von Wasser nach der Formel



Das in dieser Weise entstandene Metallmercaptid wirkt, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, sehr leicht auf ätherschwefelsaure Salze nach der Formel:



¹⁾ Journ. pr. Chem. [2], 4, 412.